



TITLE:

ラジカル超原子価ヨウ素(III)試薬を用いた直接的C-H活性化反応の開発 (Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

臼井, 明日香

CITATION:

臼井, 明日香. ラジカル超原子価ヨウ素(III)試薬を用いた直接的C-H活性化反応の開発. 京都大学, 2015, 博士(理学)

ISSUE DATE:

2015-03-23

URL:

<https://doi.org/10.14989/doctor.k18808>

RIGHT:

学位規則第9条第2項により要約公開

(続紙 1)

京都大学	博 士 (理 学)	氏 名	臼井 明日香
論文題目	ラジカル超原子価ヨウ素(III)試薬を用いた直接的C-H活性化反応の開発		
(論文内容の要旨)			
<p>超原子価ヨウ素(III)試薬は酸化能力を有しているだけでなく、鉛(IV)や水銀(II)などの重金属酸化剤と類似した反応性を示す。そのため、近年の環境問題への意識の向上とともに、超原子価ヨウ素試薬を用いた反応開発の重要性が高まっている。これまでに開発された超原子価ヨウ素(III)試薬の大部分は求電子剤として用いられており、ラジカル反応剤としての報告例は少ない。このような背景のもと、申請者はラジカル反応剤としての超原子価ヨウ素試薬の開発と合成反応への応用を目的として研究を行った。一般的に、超原子価ヨウ素剤は求核剤との配位子交換や外部エネルギーを用いることで、ヨウ素(III)-配位子間結合のホモリシスを起こし、ヨーダニルラジカルと配位子由来のラジカル種を発生させる。これら種々のラジカル発生法を用いた結合形成反応が報告されているが、汎用性を高めるにあたり、いくつかの問題点がある。今回申請者は、1) 超原子価ヨウ素剤から発生するラジカル種の反応性とその嵩高さ、2) 熱分解性および光分解性を有するラジカル種への応用に関する問題点に着目し、以下に示す研究に取り組んだ。</p> <p>1. 超原子価ヨウ素(III)試薬を用いた不活性なC_{sp3}-H結合の位置選択的酸化反応</p> <p>不活性なC_{sp3}-H結合の官能基化は、その結合解離エネルギーの高さから反応性が低く、困難な反応の一つとして知られている。特に、直鎖あるいは環状アルカンのように電子的性質が類似したC_{sp3}-H結合が複数存在する基質の位置選択的官能基化は多くの課題を有する。これらに対し、様々なアプローチで位置選択的酸化反応が報告されているが、有機試薬を用いた第二級C_{sp3}-H結合の位置選択的酸化反応は未だ達成されていなかった。そこで申請者は、電子的・立体的に修飾が容易な超原子価ヨウ素剤に着目し、嵩高く強力なヨーダニルラジカルを発生させること試み、それを飽和炭素化合物のC_{sp3}-H結合の位置選択的酸化反応へと応用した。その結果、ジフェニルホスフィノイルオキシ基とトリフラート基を配位子として有する超原子価ヨウ素剤と <i>tert</i>-ブチルヒドロペルオキシドを用い、飽和炭化水素化合物の酸化反応を行ったところ、より困難とされる第二級C_{sp3}-H結合の位置選択的酸化反応に成功した。</p> <p>2. 可視光分解法を用いた超原子価ヨウ素(III)触媒による分岐鎖アルデヒドのC-H活性化：電子不足オレフィンを用いた効率的捕捉</p> <p>医農薬分野などにおける有用化合物の創製において、アシルラジカルとオレフィンの反応による非対称ケトン類の合成は重要な合成反応である。アシルラジカルを用いたヒドロアシル化反応は、これまでに様々なアプローチが検討されてきた。特に、アルデヒドからの直接的発生法は原子効率の観点から最も魅力的な方法であるが、高温条件下や紫外線照射が必要となる。そのため、分岐鎖アルデヒドを用いた場合、発生する分岐鎖アシルラジカルがこのような過酷な条件下では脱カルボニル化反応を顕著に起こし、アルキル付加体が主生成物となる。申請者は、可視光 (>400 nm) の温和な条件下でラジカル種を発生させる超原子価ヨウ素剤に着目し、これを利用することでヒドロアシル化反応を選択的に行うことに成功した。この手法を用い、触媒量の超原子価ヨウ素剤によって様々な分岐鎖アルデヒドとオレフィンの効率的なヒドロアシル化反応を達成した。</p>			

(続紙 2)

(論文審査の結果の要旨)

申請者は、超原子価ヨウ素(III)試薬の有用性を広げるため、ラジカル反応剤としての反応開発を行った。その結果、超原子価ヨウ素(III)試薬を用いた直接的C-H活性化反応の開発に成功した。申請者が今回開発した反応において得られた知見は、有機合成化学において非常に高い価値を有する。

第二章では、新たにデザインした超原子価ヨウ素(III)試薬を用いることで、これまで達成されていなかった不活性な第二級C-H結合の位置選択的酸化反応に成功している。従来用いられていた有機反応剤とは全く異なる位置選択性で反応が進行し、その位置選択性がヨードニルラジカルによって発現している可能性を示した。このことから、位置選択的C-H活性化において、超原子価ヨウ素(III)試薬が有用性の高い反応剤であることを提言している。

第三章では、可視光分解法を用いた超原子価ヨウ素(III)触媒による分岐鎖アルデヒドのC-H活性化に成功している。従来の手法による分岐鎖アルデヒドを用いたヒドロアシル化反応では、アシルラジカルの脱カルボニル化が顕著に起こり、アルキル付加体が優先的に得られていた。しかし、本研究で開発した手法を用いることにより、脱カルボニル化が抑えられ、様々な分岐鎖アルデヒドによるヒドロアシル化反応が可能となった。さらに、詳細に反応条件の検討を行うことにより、超原子価ヨウ素(III)試薬が触媒として機能することを見出した。

以上の研究結果が示すように、申請者はラジカル反応において、超原子価ヨウ素(III)試薬に関しての新たな知見を得ることに成功した。この一連の研究は、超原子価ヨウ素(III)試薬の有機合成化学への更なる展開に繋がるものと考えられる。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として価値のあるものと認める。また、平成27年1月13日に論文内容とそれに関連した事項について試問を行った結果、合格と認めた。なお、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

要旨公表可能日： 年 月 日以降